




ELECTROPHOTOGRAPHIC ELEMENT

f)

Publication number: JP10048859
Publication date: 1998-02-20
Inventor: MOLAIRE MICHEL F; CORBIN DOUGLAS DEAN
Applicant: EASTMAN KODAK CO
Classification:
- international: **G03G5/06; G03G5/06;** (IPC1-7): G03G5/06
- european: G03G5/06H6
Application number: JP19970127090 19970516
Priority number(s): US19960650068 19960517

Also published as:

 EP0807857 (A1)
 EP0807857 (B1)
 DE69723765T (T)

Report a data error he**Abstract of JP10048859**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic element having satisfactory balance of speed and the minimization of breakdown. **SOLUTION:** This electrophotographic element has an electrically conductive substrate, a barrier layer and a photoconductive layer contg. a polymer binder in which an electric charge generating pigment has been dispersed. The pigment is titanyl fluorophthalocyanine or a eutectic mixture of titanyl fluorophthalocyanine with unsubstd. titanyl phthalocyanine and has 0.05-0.7 μ m particle size. Particles accounting for $\leq 30\%$ of the pigment are smaller than 0.15 μ m and particles accounting for $< 8\%$ of the pigment are larger than 0.6 μ m.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

This Page Blank (uspto)

f)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-48859

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月20日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/06	3 7 0		G 0 3 G 5/06	3 7 0

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平9-127090	(71) 出願人	590000846 イーストマン コダック カンパニー アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ チェスター, ステイト ストリート343
(22) 出願日	平成9年(1997) 5月16日	(72) 発明者	ミチエル エフ. モレアー アメリカ合衆国, ニューヨーク 14625- 2905, ロチェスター, カードガン スクエ ア 16
(31) 優先権主張番号	0 8 / 6 5 0 0 6 8	(72) 発明者	ダグラス ディーン コービン アメリカ合衆国, ニューヨーク 14616- 3108, ロチェスター, スパーリング ドラ イブ 270
(32) 優先日	1996年5月17日	(74) 代理人	弁理士 石田 敬 (外3名)
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

(54) 【発明の名称】 電子写真要素

(57) 【要約】

【課題】 スピードと破壊最少化のバランスが良好な電子写真要素を提供することを目的とする。

【解決手段】 電氣的導電性支持体、バリヤー層および光導電性層を含んでなる電子写真要素であって、前記光導電性層が、(a) チタニルフルオロフタロシアニン並びにチタニルフルオロフタロシアニンおよび非置換チタニルフタロシアニンの共結晶性混合物からなる群より選ばれ、かつ(b) 0.05~0.7 μ mの粒子サイズを有し、それらの30%までの粒子が0.15 μ mより小さくそしてそれらの8%未満の粒子が0.6 μ mより大きい電荷発生性顔料をその中に分散せしめたポリマーバインダーを含有する電子写真要素。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電気的導電性支持体、バリアー層および光導電性層を含んでなる電子写真要素であって、前記光導電性層が、(a) チタニルフルオロフタロシアニン並びにチタニルフルオロフタロシアニンおよび非置換チタニルフルオロフタロシアニンの共結晶性混合物からなる群より選ばれ、かつ(b) 0.05~0.7 μ mの粒子サイズを有し、それらの30%までの粒子が0.15 μ mより小さくそしてそれらの8%未満の粒子が0.6 μ mより大きい電荷発生性顔料をその中に分散せしめたポリマーバインダーを含有する電子写真要素。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真に関する。

【0002】

【従来の技術】多活性電子写真要素が知られている。これらは電子写真コピー機およびプリンターに有用である。その1タイプは、次の順で導電性支持体、バリアー層、電荷発生層および電荷輸送層を含んでなる。画像を形成するためには、暗所で要素表面に静電気を均一に荷電し、次いで化学線パターンを露光する。光導電性層が照射された領域には、可動性の電荷キャリアが生じ、これらのキャリアは表面まで移動して表面電荷を消失せしめる。これにより非照射領域には静電潜像として知られている電荷パターンが残る。この潜像は、像を形成する表面上に、または像を転写する別の表面上に、微細電荷トナー粒子を含有する液状現像液または乾式現像液を用いて現像することができる。

【0003】電荷発生機能と電荷輸送機能の両者を単一層に併せもつ電子写真要素もまた知られている。このような要素は、本質的に前記の多活性電子写真要素と同様の方法で画像を形成する。Hiroは米国特許第4,980,254号において、電荷発生層での最高スピードを達成するためには、顔料粒子は、総顔料粒子の重量もしくは数の80%以上が0.5 μ m未満のサイズを有するべきであることを教示している。前記特許の実施例は、顔料粒子の少なくとも77.2重量%が0.1 μ m以下であり、少なくとも14重量%が0.02 μ m以下であることを示している。

【0004】チタニルフルオロフタロシアニンおよびチタニルフルオロフタロシアニン顔料が、電子写真要素において電荷発生機能を発揮することが知られている。Hiroの教示に鑑みれば、Hiroの教示に示された範囲内のサイズを有するある種のチタニルフルオロフタロシアニンが、より大きい顔料サイズ分布を有する同一の顔料より、スピードが低いとの知見を得たことは驚くべきことであった。さらに我々はさらに大きいサイズ(>0.6 μ m)のこれらの顔料が、Hiroの教示より高いスピードを示すとの知見を得た。しかしながら、より大きい顔料を、比較的高い表面ポテンシャルを要する画像形成法、特に放

電領域の現像に用いる場合、いわゆる“破壊スポット(breakdown spots)”が発生する。

【0005】本明細書で用いられているように、破壊スポットは、通常のバックグラウンドとは異なる。バックグラウンドとは、電子写真コピー上の非画像領域においてランダムに分布した非画像形成性トナー粒子の表れ(effect)である。この結果、紙の反射性が減少する。バックグラウンドは通常ロングサイン(wrong sign)トナー粒子を包含する。破壊スポットは、光導電体の特定領域と強く関連する。破壊スポットは、非画像領域中のトナー粒子のクラスター(cluster)からなる。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、電気的導電性支持体、バリアー層および光導電性層を含んでなる電子写真要素であって、前記光導電性層が、(a) チタニルフルオロフタロシアニン並びにチタニルフルオロフタロシアニンおよび非置換チタニルフルオロフタロシアニンの共結晶性混合物からなる群より選ばれ、かつ(b) 0.05~0.7 μ mの粒子サイズを有し、それらの30%までの粒子が0.15 μ mより小さくそしてそれらの8%未満の粒子が0.6 μ mより大きい電荷発生性顔料をその中に分散せしめたポリマーバインダーを含有する電子写真要素を提供する。

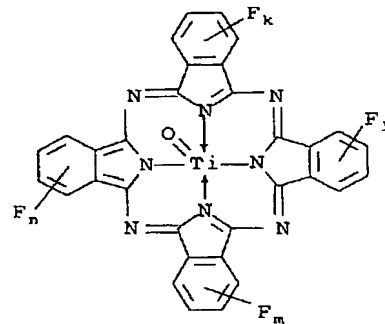
【0007】本発明によれば、スピードと破壊最少化のバランスが良好な電子写真要素が得られる。

【0008】

【発明の実施の形態】有用なチタニルフルオロフタロシアニンは、以下の構造式を有する：

【0009】

【化1】



【0010】(式中、k, l, mおよびnの各々は独立して0~4の整数であり、k, l, mおよびnの少なくとも1つは1~4の整数である)。チタニルテトラフルオロフタロシアニンが特に有用である。チタニルフルオロフタロシアニンと非置換チタニルフルオロフタロシアニンの共結晶性混合物は、波長1.541ÅのCu k α のX線について、7.5, 10.2, 12.7, 13.2, 15.1, 16.1, 17.2, 18.5, 22.4, 2

4. 2, 25. 3, 28. 7 (広範囲に亘る出発フタロシアニンの重量比に対してすべて+/-0. 2) にブラッグ角(Bragg角) 2θの主ピークを示す顕著な結晶図を有する。

【0011】以下の調製方法1~4は、本発明に用いる代表的な電荷発生性顔料の製造方法を開示するものである。

【0012】調製物1：非置換チタニルフタロシアニルフタロニトリル(1100g)および四塩化チタン(813g)を1-クロロナフタレン6800mL中に懸濁し、次いで215~220℃まで加熱し、2. 5時間この温度に保持した。反応混合物を140℃まで冷却し、暗色固体を収集し、アセトン、次いでメタノールで洗浄した。乾燥後、2回暗青色固体(1090g)を10リットルの還流蒸留水に2時間スラリー化し、各回とも熱ろ過し、次いでアセトンで洗浄して粗チタニルフタロシアニンを得た。X線回折スペクトルは、7. 5, 8. 3, 10. 5, 12. 7, 14. 2, 14. 6, 18. 9, 22. 1, 24. 3, 26. 1, 29. 9 (すべて+/-0. 2度) にブラッグ角の主ピークを示した。

【0013】調製物2：粗チタニル4-フルオロフタロシアニン
4-フルオロフタロニトリル(38. 7g, 0. 267モル)および四塩化チタン(20. 7g, 0. 134モル)を、1-クロロナフタレン200mLに懸濁し、次いで210~215℃まで加熱し、この温度に2. 5時間保持した。この反応混合物を僅かに冷却し、暗色固体を収集し、アセトン次いでメタノールで洗浄した。乾燥後、暗青色固体(34g)を2回還流ジメチルホルムアミドにスラリー化し、各々熱ろ過し、次いでアセトンで洗浄して粗チタニルテトラフルオロフタロシアニンを得た。X線回折スペクトルは、7. 3, 10. 6, 11. 5, 11. 8, 15. 7, 16. 6, 17. 0, 18. 2, 22. 1, 23. 2, 24. 3, 27. 0, 31. 2 (すべて+/-0. 2度) にブラッグ角の主ピークを示した。

【0014】調製物3：ジクロロメタン-処理チタニルフタロシアニン
粗チタニルフルオロフタロシアニンを濃硫酸(10L)に2時間かけて溶解した。溶液温度を約20℃に保持した。この溶液を、粗焼結ガラスロートでろ過し、6~32℃に保持した水中で急速に(50分)沈澱させた。顔料を沈降せしめ、水をデカンテーションで除去し、次に顔料を再び水に分散させた。全体で15回この操作を繰り返した。最終の洗浄水のpHは2であった。この顔料を水に分散させ、ジクロロメタン(DCM)を添加し、このジクロロメタンを留去し、次いで水をデカンテーションで除去した。この操作を、pHが中性のろ液が得られるまで反復した。次に顔料をDCMに再分散し、微細焼結(fine sintered)ガラスロートでろ過

し、DCM、次にアセトンで洗浄し、乾燥した。得られた高結晶性チタニルフタロシアニン粉末のX線回折パターンは、7. 2, 11. 8, 15. 9, 23. 3, 24. 5, 27. 1 (すべて+/-0. 2度) にブラッグ角の主ピークを示した。この顔料試料を残留酸について滴定したところ、酸を実質的に含まない(0. 05重量/重量%未満)ことが判定した。

【0015】調製物4：非置換チタニルフタロシアニンおよびチタニルフルオロフタロシアニン75：25の共結晶性混合物

粗チタニルフタロシアニン7. 5gおよび粗チタニルフタロシアニン2. 5gを、3mmスチールビーズ300gと16オンス(約453. 6g)のジャー中で混合した。顔料試料をSweco Vibro Energy 粉砕ミル(Florence, KentuckyのSweco, Inc. 製)を用いて3日間粉砕した。顔料粒子を完全に溶解し、ステンレススチールビーズをコーティングした。

【0016】ジクロロメタン200gを前記ジャーに添加した。この混合物をさらに48時間粉砕した。次にビーズを分離し、顔料をろ過し、次いでジクロロメタンで洗浄後乾燥した。乾燥した粉砕物のX線回折スペクトルは、7. 2, 15. 4および25. 5 (すべて+/-0. 2度) にブラッグ角の広い主ピークを示し、非結晶性混合物であることを示した。ジクロロメタン混合物の後の前記物質のX線回折スペクトルは、7. 5, 10. 2, 12. 7, 13. 2, 15. 1, 16. 1, 17. 2, 18. 5, 22. 4, 24. 2, 25. 3, 28. 7 (すべて+/-0. 2度) にブラッグ角の主ピークを示した。

【0017】多活性電子写真要素層は、周知の溶剤塗布法を用いて形成することができる。この方法は当該技術分野において周知である。実際、これらの方法は本願明細書に引用する多くの特許刊行物に記載されている。いくつかの特許としては、従来技術、Trevoyの米国特許第3, 245, 833号および第3, 428, 451号; Perez-Albuerneの米国特許第3, 932, 179号; Steklenski等の米国特許第4, 082, 551号; Lolental等の米国特許第4, 410, 614号およびScozzafava等の米国特許第4, 485, 161号がある。

【0018】バインダーおよび顔料の分散体は、顔料を有機ポリマーと、サイドミル、ボールミル、ローミル、アトリッターまたはSwecoミルを用いて混合分散することにより形成する。顔料粒子サイズ分布は、当該技術分野において知られている各種技法、例えば、Dynamic Light Scattering (動的散乱) (Quasi-elastic Light Scattering (QELS) と称されることがある)を用いて測定することができる。特に、Leed

s & Northrupから市販されているMicrotac Ultrafine Particle Analyzerを用いることができる。この測定器は、分布が広い狭いか、単一モードが複数モードかにかかわらず、粒子の容量分布を測定する。Ultrafine Particle Analyzer (UPA) は、液状で懸濁可能な粒子のサイズ分布を測定することができる。測定具の測定範囲は0.0054~6 μm である。

【0019】電荷発生層の厚さは0.05~約6 μm 、好ましくは0.001~1 μm である。当業者が理解するように、層厚さが増加するにつれ、より高い比率の入射光が層に吸収されるが、しかし電荷キャリアの捕捉が増加する可能性があり、捕捉された電荷キャリアは画像形成に寄与しない。したがって、所定のこのような層の最適厚さは、これらの競合効果間のバランスにより決定されることがある。電荷発生性顔料のバインダーに対する重量比は、約5:1~1:5、好ましくは約2:1~1:4の範囲である。

【0020】本発明の電子写真要素を調製するためには、光導電性層（単一層要素）または電荷発生層（多活性層要素）のための、前記の粉碎工程で得られた分散体を、所望の添加物も含めて液体中に一緒に溶解分散して塗布組成物を調製し、これを次に適切な下側層、例えば、支持体、バリアー層または電気的導電性層上に塗布する。次に液体を混合物から蒸発せしめて永久光導電性層または電荷発生層を形成する。顔料はポリマーバインダーの溶剤溶液と直ちに混合することができ、または一定期間保存後、塗布組成物を調製することもできる。

【0021】塗布組成物の調製に用いるポリマーバインダーは、電子写真層の製造に有用な多くの各種バインダーのいずれであってもよい。ポリマーバインダーは、耐電圧がかなり高いフィルム形成性ポリマーである。本発明の好ましい実施態様において、ポリマーバインダーもまた良好な電気絶縁性を有する。バインダーは、層中の電荷の発生または輸送をほとんどまたは全く妨害しないものであるべきである。バインダーはまたさらに別の特性を有するように選択することができる。例えば、隣接層への接着性；または頂部層として滑らかで洗浄しやすく、耐候性のある表面を与えることである。

【0022】代表的なバインダーは、耐電圧がかなり高く、しかも電気的絶縁性が良好なフィルム形成性ポリマーである。このようなバインダーとしては、例えば、スチレン-ブタジエンコポリマー；ビニルトルエン-スチレンコポリマー；スチレン-アルキド樹脂；シリコーン-アルキド樹脂；ソヤ（soya）-アルキド樹脂；塩化ビニリデン-塩化ビニルコポリマー；ポリ（-塩化ビニリデン）；塩化ビニリデン-アクリロニトリルコポリマー；酢酸ビニル-塩化ビニルコポリマー；ポリ（ビニルアセタール）、例えば、ポリ（ビニルブチラール）；

硝酸化ポリスチレン；ポリ（メチルスチレン）；イソブチレンポリマー；ポリエステル、例えば、ポリ（エチレン-コアルキレンビス（アルキレンオキシアリール）フェニレンジカルボキシレート）；フェノール-ホルムアルデヒド樹脂；ケトン樹脂；ポリアミド；ポリカーボネート；ポリチオカーボネート；ポリ（エチレン-コイソペオピリデン-2, 2-ビス（エチレンオキシフェニレン）-テレフタレート）；ビニルハロアクリレートとビニルアセテートのコポリマー、例えば、ポリ（ビニル- m -ブロモベンゾエート-コビニルアセテート）；塩素化ポリ（オレフィン）、例えば、塩素化ポリ（エチレン）；セルロース誘導体、例えば、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレートおよびエチルセルロース；並びにポリイミド、例えば、ポリ〔1, 1, 3-トリメチル-3-（4'-フェニル）-5-インダンピロメリチミド〕が挙げられる。電荷の発生または輸送に対する妨害を最少にする観点から特に望ましいバインダーポリマーの例としては、ビスフェノールAポリカーボネートおよびポリエステル、例えば、ポリ〔（4, 4'-ノルボニリデン）ジフェニレンテレフタレート-コアゼレート〕が挙げられる。ポリエステルイオノマーも同様に有用である。ポリエステルイオノマーの例としては以下が挙げられる；ポリ〔1, 4-シクロヘキシレンジメチレン-コ-2, 2'-オキシジエチレン（46/54）イソフタレート-コ-5-ソディオスルホイソフタレート（95/5）〕；ポリ〔1, 4-シクロヘキシレンジメチレン-コ-2, 2'-オキシジエチレン（46/54）イソフタレート-コ-5-ソディオスルホイソフタレート（90/10）〕；ポリ〔1, 4-シクロヘキシレンジメチレン-コ-2, 2'-オキシジエチレン（46/54）イソフタレート-コ-5-ソディオスルホイソフタレート（85/15）〕；ポリ〔1, 4-シクロヘキシレンジメチレン-コ-2, 2'-オキシジエチレン（46/54）イソフタレート-コ-5-ソディオスルホイソフタレート（80/20）〕；ポリ〔1, 4-シクロヘキシレンジメチレン-コ-2, 2'-オキシジエチレン（46/54）イソフタレート-コ-5-ソディオスルホイソフタレート（75/25）〕；ポリ〔1, 4-シクロヘキシレンジメチレン-コ-2, 2'-オキシジエチレン（46/54）イソフタレート-コ-5-リチオスルホイソフタレート（90/10）〕；ポリ〔1, 4-シクロヘキシレンジメチレン-コ-2, 2'-オキシジエチレン（46/54）イソフタレート-コートリフェニルメチルホスホニウムスルホイソフタレート（90/10）〕；ポリ〔1, 4-シクロヘキシレンジメチレン-コ-2, 2'-オキシジエチレン（46/54）イソフタレート-コ-5-（4-スルホフェノキシ）イソフタレート（90/10）〕；ポリ〔1, 4-シクロヘキシレンジメチレン-コ-2, 2'-オキシジエチレン（46/54）イソフタレート-コ-5-（4-スルホフェノキシ）

イソフタレート (70/30) ; およびポリ [1, 4-シクロヘキシレンジメチレン-コ-2, 2'-オキシジエチレン (46/54) イソフタレート-コ-4, 4'-ジカルボキシフェニルメチルフェニルホスホニウム p-トリエンシルホネート (90/10)] 。

【0023】広範囲の各種有機溶剤が、粉碎に付される顔料ポリマー分散体を形成するのに有用である。溶剤としては、例えば、芳香族炭化水素、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンおよびメシチレン；ケトン、例えば、アセトン、ブタノンおよび4-メチル-2-ペンタノン；ハロゲン化炭化水素、例えば、ジクロロメタン、トリクロロエタン、塩化メチレン、クロロホルムおよび塩化エチレン；エチルエーテルおよび環状エーテルをはじめとするエーテル、例えば、ジオキサソおよびテトラヒドロフラン；他の溶剤、例えば、アセトニトリルおよびジメチルシロキサン；およびこれらの溶剤の混合物が挙げられる。溶剤の使用量は典型的に、バインダーの1重量部当り約2〜約100重量部、好ましくは約10〜50重量部である。

【0024】塗布組成物において、顔料のバインダーに対する最適比、または顔料と電荷輸送材料のバインダーに対する最適比は使用する特定材料に依って大巾に変動しうる。一般に、有用な結果は、層中の顔料と電荷輸送材料の両者の全濃度が、層の乾燥重量に基づいて約0.01〜約90重量%の範囲内にある場合に得られる。本発明の単一活性層電子写真要素の好ましい態様において、塗布組成物は、約10〜約70重量%の電荷輸送剤および0.01〜約20重量%の本発明のチタニルフルオロフタロシアニン顔料を含有する。本発明の多活性層電子写真要素の好ましい実施態様においては、塗布組成物は、約0〜約50重量%の電荷輸送剤および0.01〜約80重量%の本発明のチタニルフルオロフタロシアニン顔料を含有する。

【0025】1種以上のホールドナー (hole donor) 剤を、単一層要素または多層要素の電荷発生層に添加することもできる。このようなホールドナー剤としては、1, 1-ビス (4-ジ-トリルアミノフェニル) シクロヘキサン (引用することにより本明細書に包含する米国特許第4, 127, 412号に教示されているような)、トリ-トリルアミン等が挙げられる。塗布助剤、例えば、均展材 (leveler)、界面活性剤、架橋剤、着色剤、可塑剤等を添加することもできる。塗布組成物に存在する各添加物の各量は、所望結果および使用者の好みに依って変動しうる。

【0026】バリアー層は、ホール (holes) が導電性層から、電荷発生機能担持層へ注入されないようにするために用いる。このような注入が発生すると、表面の非露光域、すなわち化学線に露光されなかった暗部域において、電子写真要素上の表面電荷が消失する。バリアー層は当該技術分野においてよく知られている。バ

リヤー層を有する導電性層は、米国特許第3, 245, 833号；第2, 901, 348号；第3, 573, 906号；第3, 640, 708号；第3, 932, 179号および第4, 082, 551号に記載されている。

【0027】バリアー層は電氣的導電性支持体上に直接塗布する。電氣的導電性の支持体材料または蒸着ニッケルのような導電性層を塗布した非導電性基板のいずれも使用できる。支持体は任意の適切な構造、例えば、シート、ドラムまたはエンドレスベルトとして作成することができる。陽極化アルミニウム基板もまた、基板とバリアー層が合体したものとして作用することができる。ポリアミドをバリアー層として用いる。また、前記ポリエステルイオノマーがバリアー層として有用である。

【0028】電氣的導電性支持体の例としては、紙 (20%より上の相対湿度で)；アルミニウム-紙ラミネート；金属箔、例えば、アルミニウム箔、亜鉛箔等；金属の板もしくはドラム；蒸着金属層、例えば、紙もしくは従来の写真フィルム、例えば、セルロースアセテート、ポリ (エチレンテレフタレート) 等の上に塗布された

銀、クロム、ニッケル、アルミニウム等が挙げられる。クロム、ニッケル等のような導電性材料を、透明フィルム支持体上に十分に薄い層として蒸着させて、これらを用いて製造した電子写真要素を、その要素のいずれの側からも露光可能にすることができる。特に有用な導電性支持体は、支持体材料、例えば、ポリ (エチレンテレフタレート) に、半導体を樹脂中に分散せしめた導電層を塗布することにより製造することができる。電氣的バリアー層を有する前記導電性層または有しない前記の導電性層の両者は、Trevoyの米国特許第3, 245, 833号 (1966年4月12日発行) に記載されている。他の有用な導電性層は、米国特許第3, 880, 657号；第3, 007, 901号および第3, 262, 807号に開示されている。

【0029】単一層光導電性要素または多活性要素中の電荷輸送層は、任意の有機または無機材料であって、電荷発生層中に発生した正の電荷キャリアを輸送することができるものからなることができる。大部分の電荷輸送材料は優先的に正電荷 (ホール) または負電荷 (電子) のいずれかを受容しそして輸送する。しかしながら正電荷および負電荷の両者を輸送することが知られている材料もある。正電荷キャリアの導電を優先する輸送材料をp-タイプ輸送材料と称し、一方負電荷の導電を優先するものをn-タイプと称する。

【0030】各種のp-タイプ有機電荷輸送材料を、本発明の電荷輸送層に用いることができる。正の電荷キャリアを輸送することができる各種の有機光導電性材料を用いることができる。多くのこのような材料が、本明細書にすでに引用した特許文献に開示されている。代表的なp-タイプ有機光導電性材料としては、カルバゾール材料アリールアミン (3, 3'-(4-p-トリルアミ

ノフェニル) - 1-フェニルプロパン、1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリアミノフェニル)シクロヘキサン、およびトリトリルアミン)並びにポリアリーールアルカン材料が挙げられる。

【0031】電荷発生層または光導電層に有用なポリマーバインダーもまた電荷輸送層を製造する際に用いることができる。電荷輸送層は、溶剤塗布(solvent coated)により、またはある別の方法、例えば、蒸着により製造することもできる。本発明により得られる要素に用いられる層は、場合により他の添加物、例えば、均展剤、界面活性剤、可塑剤、増感剤、コントラスト制御剤、および離型剤のような当該技術分野で周知のものを含有する。

【0032】本発明の電子写真要素には、各種の電気的導電性層もしくは支持体、例えば、紙(20%より高い相対湿度で)、アルミニウム-紙ラミネート;金属箔、例えば、アルミニウム箔、亜鉛箔等;金属板、例えば、アルミニウム、銅、亜鉛、真鍮および亜鉛メッキの板;蒸着金属層、例えば、銀、クロム、バナジウム、金、ニッケル、アルミニウム等;半導性層、例えば、ヨウ化第一銅およびインジウムスズ酸化物を用いることができる。金属または半導性層を、紙または従来の写真フィルムベース、例えば、ポリ(エチレンテレフタレート)、セルロースアセテート、ポリスチレン等に塗布することができる。このような導電性材料、例えば、クロム、ニッケル等は透明フィルム支持体上に十分に薄い層として蒸着させて、そのようにして製造した電子写真要素をいづれの側からも露光可能にすることができる。

【0033】当然のことながら、電荷輸送機能と電荷発生機能を単一層に併合してもよい。その場合は、層は前記の電荷発生材料と電荷輸送材料の両者を含有する。本発明の電子写真要素は、一般に電子写真要素に有用であることが知られている各種の追加層、例えば、下塗り層、オーバーコート層、バリアー層およびスクリーニング層を包含することができる。

【0034】以下の実施例は、本発明により得られる電子写真要素の有用な実施態様を具体的に示すものである。

【0035】

【実施例】

実施例1

調製物3のジクロロメタン処理チタニルフルオロフタロシアニン顔料試料(9.6g)を、Wacker Chemical Companyから商標BN-18の下

で市販されているポリビニルブチラールポリマー(3mm直径ステンレススチールショット600g)、ジクロロメタン(150g)と9オンス(255g)のジャー中で混合し、次いでFlorence KentuckyのSweco, Inc.製のSweco Vibro Energy破砕ミルで3日間粉碎した。スチールショットを次に除去し、ジクロロメタン105g、1, 1, 2-トリクロロエタン45gでリンスし、このリンス液を顔料分散体に添加して戻した。

【0036】得られた顔料分散体をBN-18ポリビニルブチラールバインダー(4.4g)、1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノ)フェニルシクロヘキサン(2.3g)ジクロロメタン(179.6g)、1, 1, 2-トリクロロエタン(141.2g)および商標DC-510の下にDow Corning, USAから市販されているシロキサン界面活性剤(0.12g)の溶液に添加した。分散体を次に8μmフィルターを用いてろ過し、次いで導電性フィルム支持体上に、ホッパー塗布機を用いて乾燥塗布量0.05g/ft²(0.05g/0.092903m²)で塗布した。導電性フィルム支持体は、先ず第一に60:40のエタノール/1, 1, 2-トリクロロエタン中のポリアミド(Toray Chemical Companyから商標amilan CM8000の下に市販されている)から調製されたバリアー層溶液で塗布した。バリアー層の厚さは約0.5μmであった。粒子サイズ分布をこれらの分散体について測定した。結果を第1表に示す。

【0037】比較例1

バインダーが、4, 4'-(2-ノルボルニリデン)ジフェノールと40/60モル比のテレフタル酸/アゼライン酸から生成したポリエステルであった以外は、実施例1の条件を用いて分散体を調製した。この分散体の粒子サイズ分布を第1表に示す。電子写真スピードの結果も第1表に示す。

【0038】比較例2

バインダーが、General Electric Corporationから商標Lexanの下で市販されているビスフェノールAのポリカーボネートであった以外は、実施例1の条件を用いて分散体を調製した。粒子サイズ分布を第1表に示す。電子写真スピードの結果も第1表に示す。

【0039】

【表1】

第1表

粒子サイズ分布 (μm)

分散体	0.00-0.049	0.05-0.15	0.16-0.20	0.21-0.30	0.31-0.40	0.41-0.5	0.51-0.60	0.6-0.7	0.7-2.0	合計	E _{so} ergs/cm ²
比較例1	0.00	0.00	0.00	4.74	22.78	20.71	21.66	15.93	14.18	100	2.00
比較例2	0.00	0.00	0.00	0.00	9.27	13.15	20.03	23.01	34.54	100	1.55
実施例1	0.00	0.00	7.06	24.30	38.32	15.61	9.32	5.39	0.00	100	2.10

【0040】第1表から、より大きい粒子を有する分散体である比較実施例2は、他の2つより約25%感度が高いことがわかる。

【0041】破壊評価

破壊スポットを、従来のバックグラウンド測定、例えば、Edingerの改良GS測定(RMSGs)

(J. R. Edinger, Jr., J. Imaging Sci., 31:177~183 (1987))を用いて評価した。GS十進法(algorithm)は、粒状性についての表式:

$$GS = (4.74 \times 10^{-6} nd^4)^{1/2}$$

(式中、dはμmで表わしたトナー粒子直径、nは1mm²当りの粒子の数である)として、DooleyおよびShaw(J. Appl. Photogr. Eng., 5:190~196 (1979))により導かれた。粒子直径(d)は、検出粒子すべてについて得られた直径の平均として測定する。したがって、平均粒子直径が増加するにつれ、GSもまた増加する。

【0042】GS数は、バックグラウンドについての観察者の印象とよく関連しているようである。しかしながら、粒子サイズ分布(PSD)に有意の変化がおこるとそれらの結果の真実性に疑問が生じる。その課題を克服するために、Edingerは、GS表式を、 $RMSGs = (CD_1^4 + CD_2^4 + CD_3^4 + \dots + CD_n^4)^{1/2}$

(式中、Cは 4.74×10^{-6} の定数である)として再表示している。

【0043】紙上のトナー粒子分布は、個々のトナー粒子を数えかつサイズを測定する画像分析器を用いて評価した。バックグラウンドは、電子写真コピーまたはプリント上の名目上白色域にランダムに分布した非画像形成性トナー粒子の表れ(効果)である。バックグラウンドは、紙の反射率を低下させる結果となる。一方、破壊スポットは、トナー粒子のクラスターであり、その結果黒色ドットの外観となり、従来のバックグラウンドの効果に追加するものである。画像分析器にとって、破壊スポットは、トナー粒子より僅かに大きいものとなる。同じように、それらの数を数え、サイズを測定した。このように、画像分析器による結果から、RMSGs数を用いて破壊についての評価をすることができる。

【0044】H. C. Kan(刊行されていない結果、Eastman Kodak Company)は、破壊スポットの存在を認定する測定を表示するために、以下のインデックス:

$$RMSGs, ALL = (CD_1^4 + CD_2^4 + CD_3^4 + \dots + CD_n^4)^{1/2}$$

を導いた。Cは定数 4.74×10^{-6} であり、D_nはトナー粒子サイズ分布中の最大の個別のトナー粒子より大きく、そして最大の破壊スポットを構成するトナー粒子の最大クラスターの直径を表す。例えば、レーザープリンターに用いる典型的なトナー、例えば、Hewlett Packard Laserjet 3および4シリーズ(平均トナー粒子から約9μmである)については、我々はD_nを21μmより大きいと考える。したがって、我々はバックグラウンド全体に対する破壊の分布を、 $RMSGs, BD = (RMSGs, ALL) \times \{ (RMSGs, > 21\mu) / (RMSGs, < 21\mu) \}$ (ここで(RMSGs, > 21μ)および(RMSGs, < 21μ)は、それぞれ21μより大きい直径の粒子について測定したRMSGs、および21μより小さい直径の粒子について測定したRMSGsを表す。破壊スポットの数が小さい程、それらのサイズはより小さく、RMSGs, BDはより低い。破壊スポットが全くない場合は、RMSGs, BDはゼロになるであろう。RMSGs, BDはH. C. Kanインデックスとしても知られている。

【0045】破壊スポットを評価するため、実施例1の分散体、および比較例1&2の分散体を、10インチ(254mm)の長さの30mmアルミニウムドラム基板上に0.5μで塗布した。この基板にはまず第一に、60:40のエタノール/1,1,2-トリクロロエタン混合物中のポリアミド(Toray Chemical Companyから商標アミランCM8000の下に市販されている)から調製したバリアー層を塗布した。バリアー層の厚さは約0.5μであった。電荷輸送層を数種の厚さ、すなわち20μm~約45μmの厚さで、電荷発生分散体塗布物の頂部に塗布した。塗布ドラムを、Hewlett Packard Laserjet 4プリンターを用いて、画質について評価した。白色ページ試料(画像なし)にプリントし、次いで前記の

RMSG S. BDについて評価した。結果を第2表に示す。比較例1および2においては、RMSG S. BDは、25 μ m未満の厚さで塗布したドラムについては0.50と高かった。RMSG S. BDを0.10未満にするためには、少くとも34~36 μ mの厚さの電荷輸送層を要した。

【0046】これらの比較例の両者は、少くとも50%の顔料粒子が0.40 μ mより大きいサイズである電荷*

第2表

分散体	要素厚さ (μ m)	破壊インデックス
比較例1	24	0.51
比較例1	27	0.551
比較例1	31	0.639
比較例1	33	0.201
比較例1	36	0.066
比較例2	22	0.48
比較例2	23	0.56
比較例2	27	0.193
比較例2	34	0.057
比較例2	37	0.083
比較例2	41	0.078
比較例2	43	0.064
実施例1	20	0.023
実施例1	24	0.066
実施例1	26	0.02
実施例1	32	0.057
実施例1	34	0.052

【0048】比較例3

Union Process Company製の01-HDアトリッター(1400mlタンク容量)に、ステンレススチール3mm(1/8")球体メジウム(media)700cc、顔料調製物2を23.68g、Wacker Chemical Companyから商標BN-18の下に市販されているポリビニルブチラール5.92g、ジクロロメタン222.24g、および1,1,2-トリクロロエタン148.16gを投入した。メジウムの高さは液体と同じ高さであった。この混合物を400rpmで2時間粉碎した。次に粉碎を100rpmまで低下させた。SLEC-BMSバインダー21.95g、ジクロロメタン730.36gおよび1,1,2-トリクロロエタン247.69gからなる予備混合溶液をアトリッターに添加した。この混合物を100rpmで15時間粉碎した。次に、ジクロロメタン259.28gおよび1,1,2-トリクロロエタン11

* 発生分散体を用いていることに注目すべきである。一方、実施例1についてのRMSG S. BDインデックスは、電荷輸送層の厚さが約20 μ mのものでも0.10未満である。本例の電荷発生分散体は、15%未満の顔料粒子が0.40 μ mより大きいサイズのものである。

【0047】

【表2】

1. 12gの混合物を添加した。混合をさらに5分間続け、その後、分散体をスクリーンを介して取り出し、次いで希釈して1.5%固形分とした。この試料の粒子サイズ分布を第3表に示す。電子写真スピードの結果も第3表に示す。

【0049】比較例4

メジウムの高さを液体レベルより10%上にした以外は比較例3と同一条件で分散体を調製した。粉碎を8時間200rpmで行った。粒子サイズ分布を第3表に示す。電子写真スピード(E_{50})の結果も第3表に示す。

【0050】比較例5

粉碎を8時間400rpmで行った以外は、比較例4のようにして分散体を調製した。メジウムの高さは溶液レベルより10%低かった。粒子サイズ分布を第3表に示す。電子写真スピード(E_{50})の結果も第3表に示す。

【0051】

【表3】

第3表
粒子サイズ分布 (μm)

分散体	0.00-0.049	0.05-0.15	0.16-0.20	0.21-0.30	0.31-0.40	0.41-0.5	0.51-0.60	0.6-0.7	0.7-2.0	合計 %	E_{90} ergs/cm ²
比較例3 分布%	0.00	0.00	3.42	25.46	48.73	12.06	4.38	1.42	4.55	100	1.60
比較例4 分布%	0.00	13.63	16.95	30.46	23.23	4.95	2.45	1.32	7.01	100	2.10
比較例5 分布%	6.87	30.10	17.28	25.31	16.55	2.81	1.13	0.00	0.00	100	4.00

【0052】スピードは、電荷発生層中の粒子サイズ分布に依存することが、この表からもまたわかる。少粒子サイズの数がより大きい分散体のスピードは、より低い。特に、その粒子の6.9%が0.05より小さいサイズ * イズの分散体は、その粒子の4%未満が0.20 μ より上のサイズの分散体と比べて約60%スピードが低い。
【0053】
【表4】

第4表

粒子サイズ分布 (μm)

	0.00-0.049	0.05-0.15	0.16-0.20	0.21-0.30	0.31-0.40	0.41-0.5	0.51-0.60	0.6-0.7	0.7-2.0	合計 %	E_{90} ergs/cm ²
実施例2	0.00	25.78	25.04	31.44	15.37	1.88	0.49	0	0	100	1.10
実施例3	0.00	1.60	14.29	46.18	33.30	3.78	0.85	0	0	100	1.10
実施例4	0.00	0.00	9.05	39.54	42.55	6.87	1.99	0	0	100	1.00
実施例5	0.00	20.96	30.92	33.52	12.57	1.49	0.54	0	0	100	1.00

【0054】実施例2

Union Process Company製の2.5ガロン(約9.7リットル)アトリッター(1Sシリーズ)に、53%でステンレススチールメジウム3mm(1/8")球体メジウム、調製物4の共結晶192g、ポリ〔4,4-キシリレン-2,2'-オキシジエチレン(46/54)イソフタレート-5-ソディオスルホフタレート95/5〕48g、ジクロロメタン1800gおよび1,1,2-トリクロロエタン1200gを投入した。メジウムの高さは液体の高さと同じであった。この混合物を125rpmで3時間粉碎した。次に粉碎を100rpmまで下げた。ポリ〔4,4-キシリレン-2,2'-オキシジエチレン(46/54)イソフタレート-5-ソディオスルホイソフタレート95/5〕144g、ジクロロメタン11,369gおよび1,1,2-トリクロロエタン3,444gからなる予備混合溶液をアトリッターに添加した。この混合物を100rpmで15分間粉碎した。次にジクロロメタン259.28gおよび1,1,2-トリクロロエタン111.12gの混合物を添加した。混合をさらに5分間続け、その後分散体をスクリーンを介して取り出し、次いで希釈して2%固形分とした。この試料の粒子サイズ分布を第4表に示す。電子写真スピード(E_{90})の結果も第4表に示す。

【0055】実施例3

バインダーが、Sekui Chemical Company製のポリビニルブチラルSLEC-BMSであった以外は実施例2と同一条件で分散体を調製した。

【0056】実施例4

顔料が調製物4の共結晶性混合物であり、メジウム400gを用いた以外は、Swecoミルを用いて実施例1と同様にして分散体を調製した。粒子サイズ分布および電子写真スピード(E_{90})のデータを第4表に示す。

【0057】実施例5

本分散体は、1.5ガロン(約5.7リットル)、3mmステンレススチールメジウム3300mL、調製物4の共結晶性混合物23,68g、SLEC-BMSポリビニルブチラルバインダー5.9g、ジクロロメタン222.24gおよび1,1,2-トリクロロエタン148.16gを用いて調製した。レットダウン(1et down)溶液は、バインダー17.8g、ジクロロメタン591.6gおよび1,1,2-トリクロロエタン200.62gを用いた。最終溶液を希釈して3%固形分とした。粒子サイズおよび電子写真データを第4表に示す。

【0058】第4表からわかるように、すべての実施例は極めて良好なスピードを示す(共結晶性混合物は、単にジクロロメタンで処理したチタニルフルオロフタロシ

アニンより100%スピードが高い。) またすべての試料は、0.5 μ mより大きい粒子を2%未満、0.15 μ mより小さい粒子を30%未満有した。0.05 μ m未満の粒子は全くなかった。

【0059】実施例2の分散体を、一連のアミランCM8000バリアー層厚さで、30mm直径(254mm長さ)のLaserjet 4様のドラム基板上に塗布した。すべてのドラムに、全厚さ28 μ mになるように電荷輸送層を塗布した。結果を第5表に示す。バリアー層*

第5表

試料	バリアー g/ft ² (g/0.092903m ²)	CGL* g/ft ² (g/0.092903m ²)	破壊インデックス
1	0	0.023	0.452
2	0.0155	0.0407	0.239
3	0.0371	0.0407	0.089
4	0.0538	0.0407	0.048

・電荷発生層

【0061】実施例3の分散体を用いて、30mm Laserjet 4様基板上の一連のドラムを塗布した。バリアー層の厚さを最適化し、かつ一定に保持したが、電荷発生層の厚さを変動させた。第6表の結果によれば、H. C. Kan破壊インデックスについての有意の変動は認められなかった。それらの値はすべて0.10より低かった。

【0062】

【表6】

第6表

試料	CGL* g/ft ² (g/0.092903m ²)	破壊インデックス
1	0.002	0.025
2	0.0041	0.067
3	0.011	0.078
4	0.0151	0.02
5	0.0282	0.098
6	0.0306	0.058
7	0.0448	0.042

・電荷発生層

【0063】追加の実施態様

〈態様1〉電気的導電性支持体、バリアー層、電荷発生層および電荷輸送層を含んでなる多活性電子写真要素であって、前記電荷発生層が、(a)チタニルフルオロフタロシアニン並びにチタニルフルオロフタロシアニンおよび非置換チタニルフルオロフタロシアニンの共結晶性混合物か

*を塗布しないドラムでは、H. C. Kan破壊インデックスが極めて高かった。破壊インデックスはバリアー層の厚さが増加するにつれ減少した。この実験から、分散体の粒子サイズ分布がある一定域内でなければならないだけでなく、バリアー層の存在も、破壊スポットを許容可能レベルまで最少化するのに必要であることが立証された。

【0060】

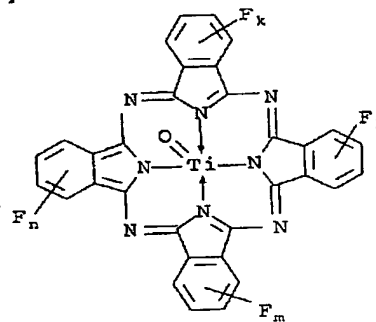
【表5】

ら選ばれ、かつ(b)0.05~0.7 μ mの粒子サイズを有し、それらの30%までの粒子が0.15 μ mより小さくそしてそれらの8%未満の粒子が0.6 μ mより大きい電荷発生性顔料をその中に分散せしめたポリマーバインダーを含有する多活性電子写真要素。

〈態様2〉前記顔料の平均粒子サイズが0.20~0.30 μ mである請求項1または態様1記載の要素。

〈態様3〉前記チタニルフルオロフタロシアニンが一般式:

30 【0064】
【化2】



40

【0065】(式中、k, l, mおよびnの各々は独立して0~4の整数であり、k, l, mおよびnの少くとも1つは1~4の整数である)。を有する請求項1または態様1記載の要素。

〈態様4〉前記チタニルフルオロフタロシアニンがチタニルテトラフルオロフタロシアニンである態様3記載の要素。

〈態様5〉チタニルフルオロフタロシアニンおよび非置

換チタニルフトロシアニンの共結晶性混合物が、波長
1.541 Å の Cu K α の X 線について、7.5, 1
0.2, 12.7, 13.2, 15.1, 16.1, 1
7.2, 18.5, 22.4, 24.2, 25.3, 2
8.7 (広範囲に亘る出発フトロシアニンの重量比に対
してすべて ± 0.2) にブラッグ角 2θ の主ピーク
を示す顕著な結晶図を有する請求項 1 または態様 1 記載
の要素。

〈態様 6〉前記電荷発生層が、ポリ〔4,4-キシリレ
ン-コ-2,2'-オキシジエチレン(46/54)イ
ソフタレート-コ-5-ソディオスルホイソフタレート

95/5〕をバインダーとして含む態様 1 記載の要素。

〈態様 7〉チタニルフトロシアニンのチタニルフルオロ
フトロシアニンに対するモル比が 75:25 である態様
5 記載の要素。

〈態様 8〉バリアー層がポリアミドである態様 5 記載の
要素。

【0066】本発明を、その好ましい態様を特に参照し
て詳細に記載してきたが、本発明の精神および範囲内で
変更および修正を行うことができることが理解されるで
あろう。



This Page Blank (uspto)